

MANUFACTURING METHOD OF THERMOPLASTIC RESIN-BASED MICROPOROUS FILM

Patent number: JP2003003006
Publication date: 2003-01-08
Inventor: SUZUKI SADAOKATSU; YAMAGUCHI SOICHIRO;
TAKITA KOTARO; KONO KOICHI
Applicant: TONEN SEKIYUKAGAKU KK
Classification:
- international: **B01D69/06; B01D71/26; C08J9/28; H01M2/16;
B01D69/00; B01D71/00; C08J9/00; H01M2/16; (IPC1-
7): H01M2/16; C08J9/28; B01D69/06; B01D71/26;
C08L101/00**
- european:
Application number: JP20010185432 20010619
Priority number(s): JP20010185432 20010619

Report a data error here

Abstract of JP2003003006

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacturing method of a polyolefin-based microporous film which is excellent in balance of porosity, permeability and mechanical strengths, and has good dimensional stability. **SOLUTION:** The manufacturing method of the thermoplastic resin-based microporous film includes some processes in which a solution obtained by melt-kneading a thermoplastic resin and a solvent is extruded, the residual solvent is removed from the gel molded article obtained by cooling with a washing solvent, two steps or more heat treatments are performed after drying. In this method, a washing solvent (A) of which the surface tension is 24 mN/m or less at 25 deg.C is used as the washing solvent, the heat treatment process includes a heating process (1) with drawing in machine direction(MD) and/or transverse direction(TD) and a heating process (2) with contracting in MD and/or TD while both MD and TD are fixed, and the process (1) is ahead of the (2).

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-3006

(P2003-3006A)

(43) 公開日 平成15年1月8日(2003.1.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	特許出願公開番号
C 0 8 J 9/28	C E S	C 0 8 J 9/28	C E S 4 D 0 0 6
	C E Z		C E Z 4 F 0 7 4
B 0 1 D 69/06		B 0 1 D 69/06	5 H 0 2 1
71/26		71/26	
// H 0 1 M 2/16		H 0 1 M 2/16	P
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 21 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-185432(P2001-185432)

(22) 出願日 平成13年6月19日(2001.6.19)

(71) 出願人 000221627

東燃化学株式会社

東京都港区海岸一丁目16番1号

(72) 発明者 鈴木 貞勝

埼玉県川口市川口5-6-23-201

(72) 発明者 山口 総一郎

神奈川県横浜市磯子区汐見台1-5-1503-334

(72) 発明者 滝田 耕太郎

神奈川県横浜市磯子区岡村4-17-21

(74) 代理人 100080012

弁理士 高石 橋馬

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂微多孔膜の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 空孔率、透過性及び機械的強度のバランスに優れ、かつ寸法安定性に優れたポリオレフィン微多孔膜の製造方法を提供する。

【解決手段】 熱可塑性樹脂と溶剤とを熔融混練して得られた溶液を押し出し、冷却して得られたゲル状成形物から残存する溶剤を洗浄溶媒により除去し、乾燥後に二段階以上の熱処理を行う工程を含む熱可塑性樹脂微多孔膜の製造方法において、洗浄溶媒として25℃における表面張力が24mN/m以下である洗浄溶媒(A)を用いるとともに、熱処理工程は、機械方向(MD)及び横方向(TD)の両方を固定し、機械方向(MD)及び／又は横方向(TD)に延伸しながら行う熱処理工程()と、機械方向(MD)及び／又は横方向(TD)に収縮させながら行う熱処理工程()とを含み、かつ熱処理工程()を熱処理工程()よりも先に行う方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性樹脂と溶剤とを熔融混練して得られた溶液を押し出し、冷却して得られたゲル状成形物から残存する前記溶剤を洗浄溶媒により除去し、乾燥後に二段階以上の熱処理を行う工程を含む熱可塑性樹脂微多孔膜の製造方法において、前記洗浄溶媒として25℃における表面張力が24mN/m以下である洗浄溶媒(A)を用いるとともに、前記熱処理工程は、機械方向(MD)及び横方向(TD)の両方を固定し、機械方向(MD)及び／又は横方向(TD)に延伸しながら行う熱処理工程()と、機械方向(MD)及び／又は横方向(TD)に収縮させながら行う熱処理工程()とを含み、かつ前記熱処理工程()を前記熱処理工程()よりも先に行うことを特徴とする熱可塑性樹脂微多孔膜の製造方法。

【請求項2】 請求項1に記載の熱可塑性樹脂微多孔膜の製造方法において、前記溶剤の除去を前記洗浄溶媒により二段階以上の洗浄工程で行い、かつ少なくとも最終段階の洗浄工程で前記洗浄溶媒(A)を用いることを特徴とする熱可塑性樹脂微多孔膜の製造方法。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の熱可塑性樹脂微多孔膜の製造方法において、前記ゲル状成形物を延伸する前及び／又は延伸した後に、残存する前記溶剤を除去することを特徴とする熱可塑性樹脂微多孔膜の製造方法。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の熱可塑性樹脂微多孔膜の製造方法において、ベルトコンベア方式、メッシュドラム方式又はフローティング方式のいずれかにより前記工程()を行うことを特徴とする熱可塑性樹脂微多孔膜の製造方法。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の熱可塑性樹脂微多孔膜の製造方法において、前記熱処理工程は、機械方向(MD)及び横方向(TD)の両方共に寸法変化が無いように行う熱処理工程()を含むことを特徴とする熱可塑性樹脂微多孔膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱可塑性樹脂微多孔膜の製造方法に関し、特に空孔率、透過性及び機械的強度のバランスに優れ、かつ寸法安定性に優れた熱可塑性樹脂微多孔膜の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】ポリオレフィン微多孔膜は、電池用セパレーター、電解コンデンサー用隔膜、各種フィルター、透湿防水衣料、逆浸透膜、限外膜及び精密膜等の各種用途に用いられている。ポリオレフィン微多孔膜を電池用セパレーター、特にリチウムイオン電池用セパレーターとして用いる場合、その性能は電池特性、電池生産性及び電池安全性に深く関わっている。そのため優れた透過性、機械的特性、寸法安定性、シャットダウン特性、メルトダウ

ン特性等が要求される。

【0003】電池特性の向上については低温域での放電特性改善、高出力化等が望まれており、そのため各種電池系において用いるセパレーターの孔径、空孔率及び透過性を最適化することが要求される。また電池生産性については電池の組み立て工程の効率化等が望まれるため、高い機械的強度が求められる。さらに電池安全性については電極上に混入した不純物の圧迫によって発生する電圧降下等による不良の低減化とともにサイクル特性、高温保存性等の向上も望まれ、そのため透過性、機械的強度及び寸法安定性の向上が求められている。

【0004】熱可塑性樹脂微多孔膜の製造方法には、溶剤法、乾式法及び開孔延伸法等があるが、この中で溶剤法が一般に用いられている。溶剤法は、熱可塑性樹脂に不揮発性溶剤(溶剤)を添加し、熔融混練した後に溶剤を揮発性溶媒(洗浄溶媒)で洗浄処理後、洗浄溶媒を揮発させるための乾燥工程を含む方法である。しかし洗浄処理工程及び乾燥工程において、微細孔が潰れたり、フィブリル構造が座屈したりすることによって網状組織が収縮緻密化し、そのため空孔率／透過性が低下する。

【0005】これに対し、溶剤法で製造される熱可塑性樹脂微多孔膜の透過性を改善する方法として、従来は原料の変更や延伸／圧延方法の改善等が提案されてきた。例えば高透過性を有するポリオレフィン微多孔膜として、超高分子量成分を含有し、(重量平均分子量／数平均分子量)の値が特定の範囲内にあるポリオレフィンに造核剤を配合してなる組成物を用いて製造する方法が提案されている(特開平5-22236号、特開平5-22237号及び特開平8-12799号)。しかしながら、空孔率、透過性及び機械的強度のバランスを維持したまま寸法安定性の向上を図るには限度があった。

【0006】従って、本発明の目的は、上記従来技術の欠点を解消し、空孔率、透過性及び機械的強度のバランスに優れ、かつ寸法安定性に優れたポリオレフィン微多孔膜の製造方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは、熱可塑性樹脂と溶剤とを熔融混練して得られた溶液を押し出し、冷却して得られたゲル状成形物から残存する溶剤を洗浄溶媒により除去し、乾燥後に二段階以上の熱処理を行う工程を含む熱可塑性樹脂微多孔膜の製造方法において、洗浄溶媒として25℃における表面張力が24mN/m以下である洗浄溶媒(A)を用いるとともに、熱処理工程は、機械方向(MD)及び横方向(TD: 機械方向と直交する方向)の両方を固定し、MD及び／又はTDに延伸しながら行う熱処理工程()と、MD及び／又はTDに収縮させながら行う熱処理工程()とを含み、かつ熱処理工程()を熱処理工程()よりも先に行うことにより上記問題を解決できることを見出し、本発明に想到した。

【0008】すなわち、本発明の熱可塑性樹脂微多孔膜の製造方法は、溶剤を除去する工程において25℃における表面張力が24mN/m以下である洗浄溶媒(A)を用いるとともに、熱処理工程において、MD及びTDの両方を固定し、MD及び／又はTDに延伸しながら行う熱処理工程()を、MD及び／又はTDに収縮させながら行う熱処理工程()よりも先に行うことを特徴とする。

【0009】溶剤の除去は、洗浄溶媒を用いて二段階以上の洗浄工程により行うのが好ましく、この時少なくとも最終段階の洗浄工程で洗浄溶媒(A)を用いるのが好ましい。これにより洗浄効果が向上するとともに、ポリオレフィン微多孔膜の空孔率、透過性及び寸法安定性が向上する。なお洗浄溶媒(A)はその表面張力が24mN/m以下になる温度範囲内で用いるのが好ましい。

【0010】ポリオレフィン微多孔膜が一層優れた特性を得るために、熱可塑性樹脂は下記条件(1)～(5)を満たすのが好ましい。

(1) ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、ポリアリレンスルフィドからなる群から選ばれた少なくとも一種であり、これらの熱可塑性樹脂を単独で用いても良いし、二種以上を混合して用いても良い。これらの中でより好ましいのはポリオレフィンである。

(2) 上記(1)に記載のポリオレフィンは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1からなる群から選ばれた少なくとも一種であり、より好ましくはポリエチレン及び／又はポリプロピレンである。

(3) 上記(1)又は(2)に記載のポリオレフィンは、重量平均分子量 5×10^5 以上のポリオレフィンであり、より好ましくは重量平均分子量 $1 \times 10^6 \sim 15 \times 10^6$ のポリオレフィンである。また熱可塑性樹脂は、係る重量平均分子量を有するポリオレフィンを含む組成物であり、重量平均分子量 5×10^5 以上の超高分子量ポリエチレンと重量平均分子量 1×10^4 以上 5×10^5 未満の高密度ポリエチレンとからなる組成物であるのがより好ましい。

(4) 上記(1)～(3)のいずれかに記載のポリオレフィン又は上記(3)に記載のポリオレフィン組成物の重量平均分子量/数平均分子量(M_w/M_n)が、5～300である。

(5) 上記(3)又は(4)に記載のポリオレフィン組成物が、重量平均分子量 5×10^5 以上の超高分子量ポリエチレンと重量平均分子量 1×10^4 以上 5×10^5 未満の高密度ポリエチレンとシャットダウン機能(電池内部の温度上昇時に、発火等の事故を防止するため、微多孔膜が熔融して微多孔を目詰りさせて電流を遮断する機能)を付与するポリオレフィンとからなり、上記シャットダウン機能を付与するポリオレフィンが、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、分子量 $1 \times 10^3 \sim 4 \times 10^3$ の低分子量ポリエチレン、及びシングルサイト触媒を用いて製造されたエチレン/ α -オレフィン共重合体からなる群から選ばれた少なくとも一種である。

【0011】ポリオレフィン微多孔膜が一層優れた特性

を得るために、洗浄溶媒(A)は、下記条件(6)～(12)を満たすのが好ましい。

(6) 表面張力が、25℃において20mN/m以下になる。

(7) ハイドロフルオロカーボン、ハイドロフルオロエーテル、環状ハイドロフルオロカーボン、パーフルオロカーボン、パーフルオロエーテル、炭素数5～10のノルマルパラフィン、炭素数6～10のイソパラフィン、炭素数6以下の脂肪族エーテル、シクロペンタン等のシクロパラフィン、2-ペンタノン、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、ターシャリーブタノール、イソブタノール、2-ペンタノール、酢酸プロピル、酢酸ターシャリーブチル、酢酸セカンダリーブチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸イソブチル、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸イソプロピル、ギ酸イソブチル、プロピオン酸エチルからなる群から選ばれた少なくとも一種である。

(8) $C_5H_2F_{10}$ の組成式で示される鎖状ハイドロフルオロカーボン、 $C_4F_9OCH_3$ 及び $C_4F_9OC_2H_5$ の組成式で示されるハイドロフルオロエーテル、 $C_5H_3F_7$ の組成式で示される環状ハイドロフルオロカーボン、 C_6F_{14} 及び C_7F_{16} の組成式で示されるパーフルオロカーボン、並びに $C_4F_9OCF_3$ 及び $C_4F_9OC_2F_5$ の組成式で示されるパーフルオロエーテルからなる群から選ばれた少なくとも一種のフッ素系化合物である。

(9) ノルマルペンタン、ノルマルヘキサン、ノルマルヘプタン、ノルマルオクタン、ノルマルノナン、ノルマルデカンからなる群から選ばれた少なくとも一種のノルマルパラフィンである。

(10) 2-メチルペンタン、3-メチルペンタン、2,2-ジブチルブタン、2,3-ジブチルブタン、2-メチルヘキサン、3-メチルヘキサン、3-エチルペンタン、2,2-ジメチルペンタン、2,3-ジメチルペンタン、2,4-ジメチルペンタン、3,3-ジメチルペンタン、2,2,3-トリメチルブタン、2-メチルヘプタン、3-メチルヘプタン、2,2-ジメチルヘキサン、2,3-ジメチルヘキサン、2,5-ジメチルヘキサン、3,4-ジメチルヘキサン、2,2,3-トリメチルペンタン、2,2,4-トリメチルペンタン、2,3,3-トリメチルペンタン、2,3,4-トリメチルペンタン、2-メチルオクタン、2,2,5-トリメチルヘキサン、2,3,5-トリメチルヘキサン、2-メチルノナン、2,3,5-トリメチルヘプタンからなる群から選ばれた少なくとも一種のイソパラフィンである。

(11) ジエチルエーテル、ブチルエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテルからなる群から選ばれた少なくとも一種のエーテルである。

(12) 25℃において表面張力が24mN/m以下になるように配合した炭素数3以下の脂肪族アルコールと水との混合物からなる群から選ばれた少なくとも一種である。

【0012】洗浄は二段階以上の洗浄工程により行うのが好ましく、その場合は洗浄溶媒(A)以外の洗浄溶媒

(洗浄溶媒(B))を用いる段階が入ってもよい。この時最終段階の洗浄工程において洗浄溶媒(A)を用いるのが好ましい。洗浄溶媒(B)としては、易揮発性溶媒及び沸点100℃以上かつ引火点0℃以上の非水系溶媒からなる群から選ばれた少なくとも一種を用いるのが好ましい。

【0013】ポリオレフィン微多孔膜が一層優れた特性を得るために、洗浄溶媒(B)は、下記条件(13)～(25)を満たすのが好ましい。

(13) 塩化メチレン、四塩化炭素、三フッ化エタン、メチルエチルケトン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、ジエチルエーテル、ジオキサンからなる群から選ばれた少なくとも一種である。

(14) 炭素数8以上のノルマルパラフィン、水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子で置換された炭素数5以上のノルマルパラフィン、炭素数8以上のイソパラフィン、炭素数7以上のシクロパラフィン、水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子で置換された炭素数5以上のシクロパラフィン、炭素数7以上の芳香族炭化水素、水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子で置換された炭素数6以上の芳香族炭化水素、水素原子の一部がハロゲン原子で置換されることのある炭素数5～10のアルコール、水素原子の一部がハロゲン原子で置換されることのある炭素数7～14のエステル及びエーテル、炭素数5～10のケトンからなる群から選ばれた少なくとも一種である。

(15) 上記炭素数8以上のノルマルパラフィンは、その炭素数が8～12であり、より好ましくはノルマルオクタン、ノルマルノナン、ノルマルデカン、ノルマルウンデカン、ノルマルドデカンからなる群から選ばれた少なくとも一種である。

(16) 上記水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子で置換された炭素数5以上のノルマルパラフィンは、1-クロロペンタン、1-クロロヘキサン、1-クロロヘプタン、1-クロロオクタン、1-ブロモペンタン、1-ブロモヘキサン、1-ブロモヘプタン、1-ブロモオクタン、1,5-ジクロロペンタン、1,6-ジクロロヘキサン、1,7-ジクロロヘプタンからなる群から選ばれた少なくとも一種である。

(17) 上記炭素数8以上のイソパラフィンは、2,3,4-トリメチルペンタン、2,2,3-トリメチルペンタン、2,2,5-トリメチルヘキサン、2,3,5-トリメチルヘキサン、2,3,5-トリメチルヘプタン、2,5,6-トリメチルオクタンからなる群から選ばれた少なくとも一種である。

(18) 上記炭素数7以上のシクロパラフィンは、シクロヘプタン、シクロオクタン、メチルシクロヘキサン、シス-及びトランス-1,2-ジメチルシクロヘキサン、シス-及びトランス-1,3-ジメチルシクロヘキサン、シス-及びトランス-1,4-ジメチルシクロヘキサンからなる群から選ばれた少なくとも一種である。

(19) 上記水素原子の一部がハロゲン原子で置換された炭素数5以上のシクロパラフィンは、クロロシクロペン

タン、クロロシクロヘキサンからなる群から選ばれた少なくとも一種である。

(20) 上記炭素数7以上の芳香族炭化水素は、トルエン、オルトキシレン、メタキシレン、パラキシレンからなる群から選ばれた少なくとも一種である。

(21) 上記水素原子の一部がハロゲン原子で置換された炭素数6以上の芳香族炭化水素は、クロロベンゼン、2-クロロトルエン、3-クロロトルエン、4-クロロトルエン、3-クロロオルトキシレン、4-クロロオルトキシレン、2-クロロメタキシレン、4-クロロメタキシレン、5-クロロメタキシレン、2-クロロパラキシレンからなる群から選ばれた少なくとも一種である。

(22) 上記水素原子の一部がハロゲン原子で置換されることのある炭素数5～10のアルコールは、イソペンチルアルコール、ターシャリーペンチルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、3-メトキシ-1-ブタノール、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール、プロピレングリコールノルマルブチルエーテル、5-クロロ-1-ペンタノールからなる群から選ばれた少なくとも一種である。

(23) 上記水素原子の一部がハロゲン原子で置換されることのある炭素数7～14のエステルは、炭酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、酢酸ノルマルプロピル、酢酸ノルマルブチル、酢酸イソペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸3-メトキシ-3-メチルブチル、ノルマル酪酸エチル、ノルマル吉草酸エチル、酢酸2-クロロエチルからなる群から選ばれた少なくとも一種である。

(24) 上記水素原子の一部がハロゲン原子で置換されることのある炭素数7～14のエーテルは、ノルマルブチルエーテル、ジイソブチルエーテル、ビスクロロエチルエーテルからなる群から選ばれた少なくとも一種である。

(25) 上記炭素数5～10のケトンは、2-ペンタノン、3-ペンタノン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンからなる群から選ばれた少なくとも一種である。

【0014】洗浄において洗浄溶媒(A)単独又は洗浄溶媒(A)及び洗浄溶媒(B)を用いて三段階以上の多段階処理を行ってもよく、この場合三段～五段階の洗浄工程で行うのが好ましい。

【0015】洗浄溶媒(B)に任意成分(C)として $C_6H_2F_{10}$ の組成式で示される鎖状ハイドロフルオロカーボン、 $C_4F_9OCH_3$ 及び $C_4F_9OC_2H_5$ の組成式で示されるハイドロフルオロエーテル、 $C_5H_3F_7$ の組成式で示される環状ハイドロフルオロカーボン、 C_6F_{14} 及び C_7F_{16} の組成式で示されるパーフルオロカーボン、並びに $C_4F_9OCF_3$ 及び $C_4F_9OC_2F_5$ の組成式で示されるパーフルオロエーテルからなる群から選ばれた少なくとも一種の溶媒を混合したものを使用してもよい。

【0016】ポリオレフィン微多孔膜が一層優れた特性を得るために、熱処理工程は下記条件(26)～(30)を満たす。

すのが好ましい。

(26) 上記熱処理工程を三段階の工程で行う。

(27) 上記熱処理工程()をMD及び/又はTDに1~50%の範囲で延伸しながら90~150℃で行う。

(28) 上記熱処理工程()をMD及び/又はTDに0.1~50%の範囲で収縮させながら60℃以上~熱可塑性樹脂の融点以下で行う。

(29) 上記熱処理工程()をベルトコンベア方式、メッシュドラム方式又はフローティング方式のいずれかの方法により行う。

(30) 上記熱処理工程において、MD及びTDの両方向共に寸法変化が無いように行う熱処理工程()を設ける。

【0017】本発明の製造方法によるポリオレフィン微多孔膜の物性は、通常の場合、膜厚は0.1~100 μ mであり、透気度は1200秒/100cc以下であり、好ましくは900秒/100cc以下(膜厚25 μ m換算)であり、空孔率は30~95%であり、突刺強度は5500mN/25 μ m以上であり、引張破断強度は100MPa以上であり、引張破断伸びは150%以上であり、熱収縮率はMD及びTDの両方向共に2.4%以下(105℃/8hr)であり、好ましくは1.9%以下である特性を満たす。

【0018】25℃における表面張力が24mN/m以下である洗浄溶媒(A)を用いることにより、空孔率/透過性が向上する。これは洗浄工程及び/又は乾燥工程において洗浄溶媒の表面張力によって網状組織が収縮緻密化するのを抑制することができるためと考えられる。また上記熱処理工程()を上記熱処理工程()よりも先に行うことにより結晶が安定化し、その結果、引張強度、突刺強度及び熱収縮率が向上し、これらの物性(引張強度、突刺強度及び熱収縮率)と空孔率/透過性とのバランスに優れたポリオレフィン微多孔膜を製造することができる。

【0019】

【発明の実施の形態】[1] 熱可塑性樹脂

本発明の熱可塑性樹脂微多孔膜の製造に用いられる熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、及びポリアリレンスルフィドが好ましい。より好ましくはポリオレフィンである。

【0020】ポリオレフィンは、重量平均分子量 5×10^5 以上のものが好ましく、 $1 \times 10^6 \sim 15 \times 10^6$ のものがより好ましい。重量平均分子量が 5×10^5 未満では延伸時に破断が起こりやすいため、好適な微多孔膜を得るのは困難である。

【0021】ポリオレフィンとしては、重量平均分子量が 5×10^5 以上の超高分子量ポリエチレンが好ましい。当該超高分子量ポリエチレンは、エチレンの単独重合体のみならず、他の α -オレフィンを少量含有する共重合体であってもよい。エチレン以外の他の α -オレフィンとしては、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、ペンテン-1,4-メチルペンテン-1、オクテン、酢酸ビニル、メタクリル酸メチル、及びスチレンが好ましい。

【0022】熱可塑性樹脂として重量平均分子量 5×10^5 以上のポリオレフィンを含有するポリオレフィン組成物を用いることも可能である。ポリオレフィン組成物は重量平均分子量 5×10^5 以上のポリオレフィンと重量平均分子量 1×10^4 以上 5×10^5 未満のポリオレフィンとからなる組成物が好ましい。重量平均分子量が 5×10^5 未満のポリオレフィンを含有していない組成物では、延伸時に破断が起こりやすいため、好適な微多孔膜を得ることは困難である。またポリオレフィン及びポリオレフィン組成物の重量平均分子量の上限は、 15×10^6 以下にすることにより溶融押出を容易にすることができる。

【0023】ポリオレフィン組成物において、重量平均分子量 5×10^5 以上のポリオレフィンとしては超高分子量ポリエチレンが好ましいが、当該超高分子量ポリエチレンは他の α -オレフィンを少量含有する共重合体であってもよい。

【0024】またポリオレフィン組成物において、重量平均分子量 1×10^4 以上 5×10^5 未満のポリオレフィンとしてはポリエチレンが好ましい。ポリエチレンとしては高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレンが好ましく、高密度ポリエチレンがより好ましい。これらはエチレンの単独重合体のみならず、他の α -オレフィンを少量含有する共重合体であってもよい。エチレン以外の他の α -オレフィンとしてはプロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、ペンテン-1,4-メチルペンテン-1、オクテン、酢酸ビニル、メタクリル酸メチル、及びスチレンが好ましい。

【0025】電池用セパレーターに用いる場合、メルトダウン温度(熱可塑性微多孔膜の破膜温度)を向上させるためにポリプロピレンを添加するのが好ましい。ポリプロピレンとしては、単独重合体の他にブロック共重合体及び/又はランダム共重合体も使用することができる。ブロック共重合体及びランダム共重合体は、プロピレン以外の他の α -オレフィンとの共重合成分を含有することができ、他の α -オレフィンとしてはエチレンが好ましい。

【0026】電池用セパレーター用途としての特性を向上させるため、シャットダウン機能を付与するポリオレフィンとして前述の低密度ポリエチレンを用いることができる。低密度ポリエチレンは、分岐状の低密度ポリエチレン(LDPE)、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)、シングルサイト触媒により製造されたエチレン/ α -オレフィン共重合体からなる群から選ばれた少なくとも一種が好ましい。またシャットダウン機能を付与するポリオレフィンとして、重量平均分子量 $1 \times 10^3 \sim 4 \times 10^3$ の低分子量ポリエチレンを添加してもよい。但しその添加量が多いと延伸する場合に破断が起こり易くなるので、その添加量は熱可塑性樹脂全体を100重量部としてその20重量部以下にするのが好ましい。

【0027】上述のポリオレフィン又はポリオレフィン

組成物の M_w/M_n は、5~300が好ましく、10~100がより好ましい。 M_w/M_n が5未満では高分子量成分が多くなり過ぎて溶融押出が困難になり、 M_w/M_n が300を超えると低分子量成分が多くなり過ぎるために強度の低下を招く。

【0028】(2) 熱可塑性樹脂微多孔膜の製造方法
本発明の熱可塑性樹脂微多孔膜の製造方法は、(a) 上記熱可塑性樹脂に溶剤を添加して溶融混練し、熱可塑性樹脂溶液を調製する工程、(b) 熱可塑性樹脂溶液をダイリップより押し出し、冷却してゲル状成形物を形成する工程、(c) ゲル状成形物から溶剤除去する工程、(d) 得られた膜を乾燥する工程、及び(e) 熱処理を行う工程を含む。更に(a)~(d)の工程の後、必要に応じて(f) 電離放射による架橋処理、(g) 親水化処理等を行ってもよい。

【0029】(a) 熱可塑性樹脂溶液の調製工程
まず熱可塑性樹脂に適当な溶剤を添加して溶融混練し、熱可塑性樹脂溶液を調製する。該熱可塑性樹脂溶液には必要に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤、アンチブロッキング剤、顔料、染料、無機充填材等の各種添加剤を本発明の目的を損なわない範囲で添加することができる。例えば、孔形成剤として微粉珪酸を添加することができる。

【0030】溶剤としてはノナン、デカン、デカリン、パラキシレン、ウンデカン、ドデカン、流動パラフィン等の脂肪族又は環式の炭化水素、又は沸点がこれらに対応する鉱油留分等を用いることができる。溶剤含有量が安定なゲル状成形物を得るためには、流動パラフィンのような不揮発性の溶剤を用いるのが好ましい。

【0031】溶剤の粘度は25℃において30~500cStであるのが好ましく、50~200cStであるのがより好ましい。25℃における粘度が30cSt未満では不均一なダイリップからの吐出を生じ、混練が困難であり、また500cStを超えると溶剤除去が困難になる。

【0032】溶融混練の方法は特に限定されないが、通常は押出機中で均一に混練することにより行う。この方法は熱可塑性樹脂の高濃度溶液を調製するのに適する。溶融温度は熱可塑性樹脂の融点+30℃~+100℃が好ましいため、160~230℃であるのが好ましく、170~200℃であるのがより好ましい。ここで融点とはJIS K7121に基づいて示差走査熱量測定(DSC)により求められる値を言う。溶剤は混練開始前に添加しても、混練中に押出機の途中から添加してもよいが、混練開始前に添加して予め溶液化するのが好ましい。溶融混練にあたっては熱可塑性樹脂の酸化を防止するために酸化防止剤を添加するのが好ましい。

【0033】熱可塑性樹脂溶液中、熱可塑性樹脂と溶剤との配合割合は、両者の合計を100重量%として、熱可塑性樹脂が1~50重量%、好ましくは20~40重量%である。熱可塑性樹脂が1重量%未満ではゲル状成形物を形

成する際にダイス出口でスウェルやネックインが大きくなり、ゲル状成形物の成形性及び自己支持性が低下する。一方50重量%を超えるとゲル状成形物の成形性が低下する。

【0034】(b) ゲル状成形物の形成工程

溶融混練した熱可塑性樹脂溶液を直接に又は別の押出機を介して、或いは一旦冷却してペレット化した後再度押出機を介してダイリップから押し出す。ダイリップとしては、通常は長方形の口金形状をしたシート用ダイリップを用いるが、二重円筒状の中空状ダイリップ、インフレーションダイリップ等も用いることができる。シート用ダイリップの場合、ダイリップのギャップは通常0.1~5mmであり、押し出し時には140~250℃に加熱する。加熱溶液の押し出し速度は0.2~15m/分であるのが好ましい。

【0035】このようにしてダイリップから押し出した加熱溶液を冷却することによりゲル状成形物を形成する。冷却は少なくともゲル化温度以下までは50℃/分以上の速度で行うのが好ましい。一般に冷却速度が遅いと得られるゲル状成形物の高次構造が粗くなり、それを形成する擬細胞単位も大きなものとなるが、冷却速度が速いと密な細胞単位となる。冷却速度が50℃/分未満では結晶化度が上昇し、延伸に適したゲル状成形物となりにくい。冷却方法としては冷風、冷却水、その他の冷却媒体に直接接触させる方法、冷媒で冷却したロールに接触させる方法等を用いることができる。

【0036】(c) ゲル状成形物の延伸・溶剤除去工程
ポリオレフィン微多孔膜が使用される目的によっては、必要に応じてゲル状成形物を延伸する。延伸を行う場合は、ゲル状成形物を加熱後、通常のテンター法、ロール法、インフレーション法、圧延法又はこれらの方法の組合せによって所定の倍率で行う。延伸は一軸延伸でも二軸延伸でもよいが、二軸延伸が好ましい。また二軸延伸の場合は、縦横同時延伸又は逐次延伸のいずれでもよいが、特に同時二軸延伸が好ましい。延伸により機械的強度が向上する。

【0037】延伸倍率はゲル状成形物の厚みによって異なるが、一軸延伸では2倍以上が好ましく、3~30倍がより好ましい。二軸延伸ではいずれの方向でも少なくとも2倍以上とし、面倍率で10倍以上が好ましく、15~400倍がより好ましい。面倍率が10倍未満では延伸が不十分で高弾性及び高強度の熱可塑性樹脂微多孔膜が得られない。一方面倍率が400倍を超えると、延伸装置、延伸操作等の点で制約が生じる。

【0038】延伸温度は熱可塑性樹脂の融点+10℃以下にするのが好ましく、結晶分散温度から結晶融点未満の範囲にするのがより好ましい。延伸温度が融点+10℃を超えると樹脂が溶融し、延伸による分子鎖の配向ができない。また延伸温度が結晶分散温度未満では樹脂の軟化が不十分で、延伸において破膜しやすく、高倍率の延伸

ができない。本発明では延伸温度を通常100~140℃、好ましくは110~120℃にする。ここで結晶分散温度とは、ASTM D 4065に基づいて動的粘弾性の温度特性測定により求められる値を言う。延伸を行う場合、溶剤の除去は延伸前及び／又は延伸後に行うことができるが、延伸後に行うのが好ましい。

【0039】溶剤の除去(洗浄)には、25℃における表面張力が24mN/m以下、好ましくは20mN/m以下になる洗浄溶媒(A)を用いる。洗浄溶媒(A)は熱可塑性樹脂とは相溶しないものが好ましい。このような洗浄溶媒(A)を用いることにより、洗浄後の乾燥時に微多孔内部で生じる気-液界面の表面張力によって起る網状組織の収縮緻密化を抑制することができる。その結果、微多孔膜の空孔率/透過性を向上させることができる。なお洗浄溶媒の表面張力は、その使用温度を上げるに従い低くすることができるが、使用できる温度範囲は沸点以下に限られる。また本願明細書において、「表面張力」とは気体と液体との界面に生じる張力を言い、JIS K 3362に基づいて測定したものである。

【0040】洗浄溶媒(A)としてはハイドロフルオロカーボン、ハイドロフルオロエーテル、環状ハイドロフルオロカーボン、パーフルオロカーボン、パーフルオロエーテル等のフッ素系化合物、炭素数5~10のノルマルパラフィン、炭素数6~10のイソパラフィン、炭素数6以下の脂肪族エーテル、シクロペンタン等のシクロパラフィン、2-ペンタノン等の脂肪族ケトン、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、ターシャリーブタノール、イソブタノール、2-ペンタノール等の脂肪族アルコール、酢酸プロピル、酢酸ターシャリーブチル、酢酸セカンダリーブチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸イソブチル、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸イソプロピル、ギ酸イソブチル、プロピオン酸エチルの脂肪族エステル等を挙げることができる。

【0041】フッ素系化合物としては、 $C_5H_2F_{10}$ の組成式で示される鎖状ハイドロフルオロカーボン、 $C_4F_9OCH_3$ 及び $C_4F_9OC_2H_5$ の組成式で示されるハイドロフルオロエーテル、 $C_5H_3F_7$ の組成式で示される環状ハイドロフルオロカーボン、 C_6F_{14} 及び C_7F_{16} の組成式で示されるパーフルオロカーボン、並びに $C_4F_9OCF_3$ 及び $C_4F_9OC_2F_5$ の組成式で示されるパーフルオロエーテルからなる群から選ばれた少なくとも一種が好ましい。これらフッ素系化合物は20℃において表面張力が24mN/m以下であるため、表面張力による網状組織の収縮緻密化を抑制する効果が高い。また沸点が100℃以下であるため乾燥が容易である。更にオゾン破壊性が無いため環境への負荷が低減でき、且つ引火点が40℃以上である(一部の化合物は引火点が無い)ため乾燥工程中の引火爆発の危険性が低い。

【0042】炭素数5~10のノルマルパラフィンとしてはノルマルペンタン、ノルマルヘキサン、ノルマルヘプタン、ノルマルオクタン、ノルマルノナン、ノルマルデ

カンが好ましい。これらは表面張力が20℃において24mN/m以下である。この中では、沸点が100℃以下であり、乾燥が容易であるノルマルペンタン、ノルマルヘキサン、ノルマルヘプタンがより好ましい。

【0043】炭素数6~10のイソパラフィンとしては2-メチルペンタン、3-メチルペンタン、2,2-ジブチルブタン、2,3-ジブチルブタン、2-メチルヘキサン、3-メチルヘキサン、3-エチルペンタン、2,2-ジメチルペンタン、2,3-ジメチルペンタン、2,4-ジメチルペンタン、3,3-ジメチルペンタン、2,2,3-トリメチルブタン、2-メチルヘプタン、3-メチルヘプタン、2,2-ジメチルヘキサン、2,3-ジメチルヘキサン、2,5-ジメチルヘキサン、3,4-ジメチルヘキサン、2,2,3-トリメチルペンタン、2,2,4-トリメチルペンタン、2,3,3-トリメチルペンタン、2,3,4-トリメチルペンタン、2-メチルオクタン、2,2,5-トリメチルヘキサン、2,3,5-トリメチルヘキサン、2-メチルノナン、2,3,5-トリメチルヘプタンが好ましい。この中では表面張力が20℃において24mN/m以下であり、かつ沸点が100℃以下である2-メチルペンタン、3-メチルペンタン、2,2-ジブチルブタン、2,3-ジブチルブタン、2-メチルヘキサン、3-メチルヘキサン、3-エチルペンタン、2,2-ジメチルペンタン、2,3-ジメチルペンタン、2,4-ジメチルペンタン、3,3-ジメチルペンタンがより好ましい。

【0044】炭素数6以下のエーテルとしてはジエチルエーテル、ブチルエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテルが好ましい。これらはその表面張力が20℃において24mN/m以下であり、かつ沸点が100℃以下である。

【0045】シクロペンタン、メタノール、エタノール、1-プロパノール及び2-プロパノールは、その表面張力が20℃において24mN/m以下であり、かつ沸点が100℃以下であるため好ましい。

【0046】上記脂肪族エステルの中では、表面張力が20℃において24mN/m以下である酢酸ターシャリーブチル、酢酸セカンダリーブチル、酢酸イソプロピル、酢酸イソブチル、ギ酸エチル、ギ酸イソプロピル、ギ酸イソブチルが好ましい。更に沸点が100℃以下であるが酢酸ターシャリーブチル、ギ酸エチル、ギ酸イソプロピルがより好ましい。

【0047】洗浄溶媒(A)としては、25℃において表面張力が24mN/m以下になるように配合した炭素数3以下の脂肪族アルコールと水との混合物を用いることもできる。

【0048】上述の洗浄溶媒(A)は、他の溶媒との混合物として使用することができる。この場合、その混合比率は25℃において表面張力が24mN/m以下になるようにする。例えば $C_5H_2F_{10}$ の組成式で示される鎖状ハイドロフルオロカーボン、 $C_4F_9OCH_3$ 及び $C_4F_9OC_2H_5$ の組成式で示されるハイドロフルオロエーテル、 $C_5H_3F_7$ の組成式で示される環状ハイドロフルオロカーボン、 C_6F_{14} 及び C_7F_{16}

C_{16} の組成式で示されるパーフルオロカーボン、並びに $C_4F_9OCF_3$ 及び $C_4F_9OC_2F_5$ の組成式で示されるパーフルオロエーテルからなる群から選ばれた少なくとも一種の溶媒とパラフィン等の炭化水素系溶媒との混合物を使用することができる。

【0049】洗浄は二段階以上の洗浄工程で行うのが好ましく、洗浄溶媒(A)以外の洗浄溶媒(洗浄溶媒(B))を用いる段階が入ってもよい。この場合は少なくとも一つの段階において洗浄溶媒(A)を用いればよい。洗浄溶媒(B)としては、熱可塑性樹脂とは相溶性を有しないものが好ましく、例えば洗浄溶媒として公知のペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素等の塩素化炭化水素、三フッ化エタン等のフッ化炭化水素、ジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル、メチルエチルケトン等の易揮発性溶媒が使用できる。また沸点 100°C 以上かつ引火点 0°C 以上の非水系溶媒を用いることもできる。上述のような洗浄溶媒(B)は、ポリオレフィン組成物の溶解に用いた溶剤に応じて適宜選択し、単独もしくは混合して用いる。

【0050】このような二段階以上の洗浄工程により、洗浄溶媒の表面張力によって起る網状組織の収縮緻密化を抑制しつつ、十分な洗浄を行うことができる。好ましくは、少なくとも最終段階の洗浄工程において洗浄溶媒(A)で処理する。これにより洗浄溶媒(B)を用いた場合に該洗浄溶媒(B)を除去でき(以下「リンス処理」という)、洗浄後の乾燥時に起る網状組織の収縮緻密化を防ぐことができる。その結果、ポリオレフィン微多孔膜の空孔率/透過性の向上に効果がある。

【0051】最終段階の洗浄工程において洗浄溶媒(A)で処理する際、特に沸点 100°C 以下の洗浄溶媒(A)で処理すれば乾燥工程の効率が向上する。更に上述の $C_5H_2F_{10}$ の組成式で示される鎖状ハイドロフルオロカーボン、 $C_4F_9OCH_3$ 及び $C_4F_9OC_2F_5$ の組成式で示されるハイドロフルオロエーテル、 $C_5H_3F_7$ の組成式で示される環状ハイドロフルオロカーボン、 C_6F_{14} 及び C_7F_{16} の組成式で示されるパーフルオロカーボン、並びに $C_4F_9OCF_3$ 及び $C_4F_9OC_2F_5$ の組成式で示されるパーフルオロエーテル等のフッ素系化合物を用いると、前述のように製造工程における環境への負荷をより低くできる効果もある。特に洗浄溶媒(B)として沸点 150°C 以上の溶媒を用いる場合は単に熱風で乾燥するだけでは乾燥に時間が掛かり、その影響で後の熱処理において空孔率/透気性が低下する恐れがあるが、沸点 100°C 以下の洗浄溶媒(A)を用いることによりその問題を解消することができる。

【0052】洗浄溶媒(B)として用いることができる沸点 100°C 以上かつ引火点 0°C 以上の非水系溶媒は難揮発性であり、環境への負荷が低く、乾燥工程において引火爆発する危険性が低い使用上安全である。また高沸点であるため凝縮しやすく、回収が容易となり、リサイクル利用し易い。なお本願明細書において「沸点」と

は、 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ における沸点を言い、「引火点」とは、JIS K 2265に基づいて測定したものを言う。

【0053】上記非水系溶媒として、例えば沸点 100°C 以上かつ引火点 0°C 以上のパラフィン系化合物、芳香族、アルコール、エステル、エーテル、ケトン等が挙げられる。またその引火点について、好ましくは 5°C 以上であり、より好ましくは 40°C 以上である。しかし非水系溶媒を水溶液化するのには、溶剤の除去を十分に行うことができないため好ましくない。

【0054】非水系溶媒としては、炭素数8以上のノルマルパラフィン、水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子で置換された炭素数5以上のノルマルパラフィン、炭素数8以上のイソパラフィン、炭素数7以上のシクロパラフィン、水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子で置換された炭素数5以上のシクロパラフィン、炭素数7以上の芳香族炭化水素、水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子で置換された炭素数6以上の芳香族炭化水素、水素原子の一部がハロゲン原子で置換されることのある炭素数5~10のアルコール、水素原子の一部がハロゲン原子で置換されることのある炭素数7~14のエステル及びエーテル、炭素数5~10のケトンからなる群から選ばれた少なくとも一種が好ましい。

【0055】炭素数8以上のノルマルパラフィンとしては、ノルマルオクタン、ノルマルノナン、ノルマルデカン、ノルマルウンデカン、ノルマルドデカンが好ましく、ノルマルオクタン、ノルマルノナン、ノルマルデカンがより好ましい。

【0056】水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子で置換された炭素数5以上のノルマルパラフィンとしては、1-クロロペンタン、1-クロロヘキサン、1-クロロヘプタン、1-クロロオクタン、1-ブロモペンタン、1-ブロモヘキサン、1-ブロモヘプタン、1-ブロモオクタン、1,5-ジクロロペンタン、1,6-ジクロロヘキサン、1,7-ジクロロヘプタンが好ましく、1-クロロペンタン、1-クロロヘキサン、1-ブロモペンタン、1-ブロモヘキサンがより好ましい。

【0057】炭素数8以上のイソパラフィンとしては、2,3,4-トリメチルペンタン、2,2,3-トリメチルペンタン、2,2,5-トリメチルヘキサン、2,3,5-トリメチルヘキサン、2,3,5-トリメチルヘプタン、2,5,6-トリメチルオクタンが好ましく、2,3,4-トリメチルペンタン、2,2,3-トリメチルペンタン、2,2,5-トリメチルヘキサン、2,3,5-トリメチルヘキサンがより好ましい。

【0058】炭素数7以上のシクロパラフィンとしては、シクロヘプタン、シクロオクタン、メチルシクロヘキサン、シス-及びトランス-1,2-ジメチルシクロヘキサン、シス-及びトランス-1,3-ジメチルシクロヘキサン、シス-及びトランス-1,4-ジメチルシクロヘキサンが好ましく、シクロヘキサンがより好ましい。

【0059】水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子

で置換された炭素数5以上のシクロパラフィンとしては、クロロシクロペンタン、クロロシクロヘキサンが好ましく、クロロシクロペンタンがより好ましい。

【0060】炭素数7以上の芳香族炭化水素としては、トルエン、オルトキシレン、メタキシレン、パラキシレンが好ましく、トルエンがより好ましい。

【0061】水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子で置換された炭素数6以上の芳香族炭化水素としてはクロロベンゼン、2-クロロトルエン、3-クロロトルエン、4-クロロトルエン、3-クロロオルトキシレン、4-クロロオルトキシレン、2-クロロメタキシレン、4-クロロメタキシレン、5-クロロメタキシレン、2-クロロパラキシレンが好ましく、クロロベンゼン、2-クロロトルエン、3-クロロトルエン、4-クロロトルエンがより好ましい。

【0062】水素原子の一部がハロゲン原子で置換されることのある炭素数5～10のアルコールとしては、イソペンチルアルコール、ターシャリーペンチルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、3-メトキシ-1-ブタノール、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール、プロピレングリコールノルマルブチルエーテル、5-クロロ-1-ペンタノールが好ましく、3-メトキシ-1-ブタノール、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール、プロピレングリコールノルマルブチルエーテル、5-クロロ-1-ペンタノールがより好ましい。

【0063】水素原子の一部がハロゲン原子で置換されることのある炭素数7～14のエステルとしては炭酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、酢酸ノルマルプロピル、酢酸ノルマルブチル、酢酸イソペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸3-メトキシ-3-メチルブチル、ノルマル酪酸エチル、ノルマル吉草酸エチル、酢酸2-クロロエチルが好ましく、酢酸イソペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸3-メトキシ-3-メチルブチル、ノルマル酪酸エチル、酢酸2-クロロエチルがより好ましい。

【0064】水素原子の一部がハロゲン原子で置換されることのある炭素数7～14のエーテルとしてはジプロピレングリコールジメチルエーテル、ノルマルブチルエーテル、ジイソブチルエーテル、ビスクロロエチルエーテルが好ましく、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ビスクロロエチルエーテルがより好ましい。

【0065】炭素数5～10のケトンとしては2-ペンタノン、3-ペンタノン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンが好ましく、2-ペンタノン、3-ペンタノンがより好ましい。

【0066】上述のような洗浄溶媒(B)は混合物として用いてもよいが、洗浄溶媒(B)に、任意成分(C)として、洗浄溶媒(A)として挙げた $C_6H_2F_{10}$ の組成式で示される鎖状ハイドロフルオロカーボン、 $C_4F_9OCH_3$ 及び $C_4F_9OC_2H_5$ の組成式で示されるハイドロフルオロエーテル、 $C_5H_3F_7$ の組成式で示される環状ハイドロフルオロカーボン、 C_6F_{14} 又は C_7F_{16} の組成式で示されるパーフルオロカーボ

ン、 $C_4F_9OCF_3$ 及び $C_4F_9OC_2F_5$ の組成式で示されるパーフルオロエーテル等のフッ素系化合物からなる群から少なくとも一種選ばれた溶媒を混合したものを使用してもよい。この場合、洗浄溶媒(B)と任意成分(C)は、表面張力が20～80℃のいずれかの温度において24mN/m以下になる割合で混合するのが好ましく、具体的には、混合溶媒100重量部中において任意成分(C)を2～98重量部、好ましくは5～50重量部にする。任意成分(C)を2～98重量部含むことにより、洗浄溶媒の表面張力によって起る網状組織の収縮緻密化を抑制しつつ、十分な洗浄を行うことができる。

【0067】洗浄溶媒(B)は、その表面張力が20～80℃のいずれかの温度において24mN/m以下になるものを用いるのが好ましい。例えば、ノルマルペンタン、ヘキサン、ヘプタン、三フッ化エタン、ジエチルエーテル、2-メチルペンタン、3-メチルペンタン、シクロヘキサン、シクロペンタン、アセトン、メチルエチルケトン等である。

【0068】ここで洗浄の第一段階で使用する洗浄溶媒(B)と第二段階で使用する洗浄溶媒(A)との組合せとして好ましいものを示す。但し後述するように洗浄溶媒(A)及び洗浄溶媒(B)を用いる洗浄は三段階以上で行うことも可能であるため、これらは二段階で行うことに限定する趣旨ではない。例えば、洗浄溶媒(B)/洗浄溶媒(A)＝塩化メチレン/ $C_4F_9OCH_3$ 、塩化メチレン/ C_6F_{14} 、塩化メチレン/ C_7F_{16} 、塩化メチレン/ノルマルヘプタン、塩化メチレン/ノルマルヘキサン、塩化メチレン/ジエチルエーテル、エーテル/ハイドロフルオロエーテル、エーテル/環状ハイドロフルオロカーボン、エーテル/アルコール、エーテル/アルコールと水との混合物、ノルマルパラフィン/ハイドロフルオロエーテル、ノルマルパラフィン/環状ハイドロフルオロカーボン、ノルマルパラフィン/アルコール、ノルマルパラフィン/アルコールと水との混合物、イソパラフィン/ハイドロフルオロエーテル、イソパラフィン/環状ハイドロフルオロカーボン、イソパラフィン/アルコール、イソパラフィン/アルコールと水との混合物、シクロパラフィン/ハイドロフルオロエーテル、シクロパラフィン/環状ハイドロフルオロカーボン、シクロパラフィン/アルコール、シクロパラフィン/アルコールと水との混合物、ケトン/ハイドロフルオロエーテル、ケトン/環状ハイドロフルオロカーボン、ケトン/アルコール、ケトン/アルコールと水との混合物が挙げられる。より好ましくは、洗浄溶媒(B)/洗浄溶媒(A)＝塩化メチレン/ $C_4F_9OCH_3$ 、塩化メチレン/ C_6F_{14} 、塩化メチレン/ C_7F_{16} 、塩化メチレン/ノルマルヘプタン、塩化メチレン/ノルマルヘキサン、塩化メチレン/ジエチルエーテル、ノルマルヘプタン/ $C_4F_9OCF_3$ 、ノルマルヘプタン/ C_6F_{14} である。このような組合せのものを用いることにより、溶剤の除去を効果的に行い、微多孔膜の空孔率/透過率

を向上させることができる。

【0069】洗浄溶媒(A)単独又は洗浄溶媒(A)及び洗浄溶媒(B)による洗浄は三段階以上の洗浄工程で行ってもよい。一段階又は二段階の処理では溶剤を十分除去することができず、得られる熱可塑性樹脂微多孔膜の物性が低下する場合等に有効である。この場合少なくとも最終洗浄工程において洗浄溶媒(A)を用いて処理すればよく、特に洗浄回数は制限されないが、通常三段〜五段階であり、好ましくは三〜四段階である。また各々の段階において同じ洗浄溶媒で処理しても単に製造工程が長くなるため、熱可塑性樹脂微多孔膜製造設備のスペースが拡大し、また溶剤除去の効率性が低下するため、各段階では互いに異なる洗浄溶媒を用いるのが好ましい。但し、互いに異なる洗浄溶媒を用いることには限定されるものではない。従って、例えば三段階の処理の場合、第一段階及び第二段階において同一の洗浄溶媒を用い、第三段階で第一及び第二段階とは異なる洗浄溶媒を用いることもできる。

【0070】洗浄方法は、洗浄溶媒(A)及び/又は洗浄溶媒(B)に浸漬し抽出する方法、洗浄溶媒(A)及び/又は洗浄溶媒(B)をシャワーする方法、又はこれらの組合せによる方法等により行うことができる。また洗浄溶媒(A)及び洗浄溶媒(B)は、ゲル状成形物100重量部に対しそれぞれ300〜30000重量部使用するのが好ましい。また洗浄溶媒(A)及び洗浄溶媒(B)を用いて二段階以上の工程により洗浄を行う場合は、洗浄溶媒(A)の使用量は、洗浄溶媒(B)の使用量を100重量部として50〜200重量部になるようにするのが好ましい。洗浄溶媒(A)単独又は洗浄溶媒(A)及び洗浄溶媒(B)による洗浄は、残留した溶剤がその添加量に対して1重量%未満になるまで行うのが好ましい。

【0071】洗浄溶媒(B)による洗浄温度は洗浄溶媒(B)の沸点に依存する。洗浄溶媒(B)の沸点が150℃以下の場合には室温での洗浄が可能であり、必要に応じて加熱洗浄すればよく、一般に20〜80℃で洗浄するのが好ましい。また洗浄溶媒(B)の沸点が150℃以上の場合、室温では膜内部への浸透性が悪いので、加熱洗浄するのが好ましい。

【0072】洗浄溶媒(A)による洗浄温度及び/又はリンス温度は、洗浄溶媒(A)の表面張力に依存する。具体的には、洗浄溶媒(A)の表面張力が24mN/m以下になる温度以上で洗浄及び/又はリンス処理を行うのが好ましい。周囲の気温が、洗浄溶媒(A)の表面張力が24mN/m以下になる温度に満たない場合は、必要に応じてその表面張力が24mN/m以下になる温度まで加熱する。洗浄溶媒(A)は、高くとも25℃においてその表面張力が24mN/m以下になるので、殆どの場合は加熱を必要とせず、通常の室温において洗浄及び/又はリンス処理を行うことができる。

【0073】(d) 膜の乾燥工程

延伸及び溶剤除去により得られた膜を、加熱乾燥法又は風乾法等により乾燥することができる。乾燥温度は、熱可塑性樹脂の結晶分散温度以下の温度で行うのが好ましく、特に結晶分散温度より5℃以上低い温度が好ましい。

【0074】乾燥処理により、熱可塑性樹脂微多孔膜中に残存する洗浄溶媒(B)の含有量を5重量%以下にするのが好ましく(乾燥後の膜重量を100重量%とする)、3重量%以下にするのがより好ましい。乾燥が不十分で膜中に洗浄溶媒(B)が多量に残存する場合、後の熱処理で空孔率が低下し、透気性が悪化するので好ましくない。

【0075】(e) 熱処理工程

乾燥して得られた微多孔膜に対して、さらに二段階以上の熱処理を行う必要がある。熱処理工程は、MD及びTDの両方を固定し、MD及び/又はTDに延伸しながら行う熱処理工程() (以下工程()とする)と、MD及び/又はTDに収縮させながら行う熱処理工程() (以下工程()とする)を含み、かつ工程()を工程()よりも先に行う必要がある。

【0076】(1) 工程()

MD及び/又はTDに延伸しながら熱処理を行う工程()により、引張強度及び突刺強度の高い微多孔膜が得られる。工程()では、膜のMD及びTDの両方向をテンター方式、ロール方式又は圧延方式のいずれかにより固定し、MD及び/又はTDに1〜50%の延伸下で熱処理を行うのが好ましく、3〜20%の延伸下で行うのがより好ましい。延伸率が50%を超えると破膜しやすくなり、1%未満では引張強度及び突刺強度の高い微多孔膜を得ることはできない。なお工程()をベルトコンベア方式、メッシュドラム(回転ドラム)方式、フローティング方式等を利用したフリー方式で行うと、熱収縮率は低減できるものの透気度が悪化し、極めて物性が悪くなるので好ましくない。

【0077】工程()の温度は用いる熱可塑性樹脂により異なるが、90〜150℃が好ましく、110〜130℃がより好ましい。90℃未満では熱収縮率の低減効果が十分でなく、150℃を超えると透気度が悪化する。時間は特に限定されないが、通常は1秒以上10分以下、好ましくは3秒以上2分以下で行う。なお工程()は二段階以上の工程で行ってもよいが、工程の複雑化を考慮すると一段又は二段階の工程で行うのが好ましい。

【0078】(2) 工程()

MD及び/又はTDに収縮させながら熱処理を行う工程()により、熱収縮率に優れた微多孔膜が得られる。工程()は、テンター方式、ロール方式、圧延方式等の固定方式で行うか、又はベルトコンベア方式、メッシュドラム(回転ドラム)方式、フローティング方式等を利用したフリー方式で行ってもよい。幅方向の物性均一化及び巻長の長尺化の観点からフリー方式が好ましい。工程()は微多孔膜のMD及び/又はTDに0.1〜50%の収縮下で

行うのが好ましく、0.1~10%の収縮下で行うのがより好ましい。

【0079】工程()の温度は用いる熱可塑性樹脂の種類により異なるが、60℃以上~熱可塑性樹脂の融点以下の範囲であるのが好ましく、75~115℃がより好ましい。時間は特に限定されないが、通常は1秒以上10分以下、好ましくは3秒以上2分以下で行う。なお工程()は二段階以上の工程で行ってもよいが、工程の複雑化を考慮すると一段又は二段階の工程で行うのが好ましい。

【0080】本発明において、工程()は工程()よりも先に行う必要がある。これにより結晶が安定化し、その結果引張強度、突刺強度、透気度のバランスに優れ、かつ熱収縮率に優れたポリオレフィン微多孔膜を製造することができる。工程()を工程()よりも後に行うと、得られたポリオレフィン微多孔膜の熱収縮率が悪化する。

【0081】(3) 工程()

熱処理を三段階以上の工程で行う場合には、MD及びTDの両方向ともに寸法変化が無いように行う熱処理工程() (以下工程()とする)を設けるのが好ましい。この場合は第一段階を工程()とし、工程()の前又は後に工程()を設けるのが好ましく、最終段階を工程()とするのがより好ましい。工程()により大きな透気度の悪化を招くことなく熱収縮率を低下させることができる。

【0082】工程()は、テンター方式、ロール方式又は圧延方式のいずれかにより行う。工程()の温度は90~150℃が好ましい。時間は特に限定されないが、通常は1秒以上10分以下、好ましくは3秒以上2分以下で行う。

【0083】熱処理工程は工程()、工程()及び工程()を多数組み合わせで行ってもよい。工程()及び工程()は共に一段階又は二段階で行うのが好ましく、工程の複雑化を考慮すると全熱処理行程は二段~四段階、特に二段階又は三段階で行うのが好ましい。微多孔膜の物性バランス向上の点からは三段階で行うのが最も好ましい。例えば三段階で行う場合の熱処理工程の好ましい組合せとしては、第一段階/第二段階/第三段階=工程()/工程()/工程()、工程()/工程()/工程()、工程()/工程()/工程()、工程()/工程()/工程()等を挙げることができる。

【0084】(f) 膜の架橋処理工程

延伸・溶剤除去により得られた膜を加熱乾燥法、風乾法等により乾燥した後、電離放射により架橋処理を施すのが好ましい。電離放射線としては α 線、 β 線、 γ 線、電子線が用いられ、電子線量0.1~100Mrad、加速電圧100~300kVにて行うことができる。これによりメルトダウン温度を向上させることができる。なお架橋処理は熱処理の前に行うのが好ましい。

【0085】(g) 親水化処理工程

得られた微多孔膜は親水化処理して用いることもでき

る。親水化処理としては、モノマーグラフト、界面活性剤処理、コロナ放電処理等を用いる。なお親水化処理は電離放射後に行うのが好ましい。

【0086】界面活性剤を使用する場合、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤及び両イオン系界面活性剤のいずれも使用することができるが、ノニオン系界面活性剤が好ましい。この場合、界面活性剤を水溶液又はメタノール、エタノール又はイソプロピルアルコール等の低級アルコールの溶液にして、ディッピング及びドクターブレード等の方法により親水化される。

【0087】得られた親水化微多孔膜を乾燥する。この時、透過性を向上させるため、熱可塑性樹脂微多孔膜の融点以下の温度で収縮を防止又は延伸しながら熱処理するのが好ましい。

【0088】(3) 熱可塑性樹脂微多孔膜
以上のように製造したポリオレフィン微多孔膜の物性は、通常の場合、膜厚は0.1~100 μ mであり、透気度は1200秒/100cc以下であり、好ましくは900秒/100cc以下(膜厚25 μ m換算)であり、空孔率は30~95%であり、突刺強度は5500mN/25 μ m以上であり、引張破断強度は10MPa以上であり、引張破断伸びは150%以上であり、熱収縮率はMD及びTDの両方向共に2.4%以下(105℃/8hr)であり、好ましくは1.9%以下である特性を満たす。

【0089】このように、本発明の製造方法により得られるポリエチレン微多孔膜は空孔率、透過性及び機械的強度のバランスに優れ、かつ寸法安定性に優れているので、電池用セパレーター、フィルター等として好適に使用できる。

【0090】

【実施例】本発明を以下の実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

【0091】実施例1

重量平均分子量が 2.0×10^6 の超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)20重量%と重量平均分子量が 3.5×10^5 の高密度ポリエチレン(HDPE)80重量%とからなり、 $M_w/M_n=16.0$ であるポリエチレン組成物(融点135℃、結晶分散温度90℃)に、酸化防止剤としてテトラキス[メチレン-3-(3,5-ジターシャリーブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]メタンをポリエチレン組成物100重量部当たり0.375重量部加えたポリエチレン組成物を得た。得られたポリエチレン組成物30重量部を二軸押出機(58mm ϕ 、L/D=42、強混練タイプ)に投入し、この二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン70重量部を供給し、200℃・200rpmで熔融混練して、押出機中にてポリエチレン溶液を調製した。

【0092】得られたポリエチレン溶液を押出機の先端に設置されたTダイから二軸延伸膜が50 μ m程度になるように190℃で押し出し、50℃に温調された冷却ロールで

引き取りながら、ゲル状シートを成形した。得られたゲル状シートについて、バッチ延伸機を用いて114℃で5×5倍になるように二軸延伸を行い、延伸膜を得た。得られた膜を20cm×20cmのアルミニウム製の固定枠に固定し、25℃に温調された塩化メチレン（表面張力27.3mN/m（25℃）、沸点40.0℃）の第1洗浄槽及び第2洗浄槽において100rpmで揺動させながらそれぞれ30秒間の含浸洗浄を行い、流動パラフィンを抽出除去した（以下、第1洗浄槽及び第2洗浄槽をまとめて「洗浄槽」といい、第1洗浄槽及び第2洗浄槽における処理のことを「洗浄処理」という）。その後、25℃に温調されたメチルパーフルオロブチルエーテル（ $C_4F_9OCH_3$ ）、住友スリーエム（株）製HFE-7100、表面張力13.6mN/m（25℃）、沸点61℃、引火点なし（以下同様）の第3洗浄槽及び第4洗浄槽においてそれぞれ30秒間含浸させ、膜に含まれた塩化メチレンを置換処理した（以下、第3洗浄槽及び第4洗浄槽をまとめて「リンス槽」といい、第3洗浄槽及び第4洗浄槽における置換処理のことを「リンス処理」という）。リンス処理後、60℃に加熱したロール上で、膜に熱風（70℃）を当てることにより乾燥した。

【0093】乾燥後の膜に対し、(1) テンターに膜を保持し、TDにのみ10%延伸しながら、126℃で3秒間工程()を行い、(2) テンターに膜を保持し、126℃で3秒間工程()を行い、(3) 膜をベルトコンベアーに載せ、MD及びTDに3%収縮させながら90℃で3秒間工程()を行った。

【0094】実施例2。
25℃に温調されたノルマルペンタン（表面張力15.5mN/m（25℃）、沸点36.1℃）のリンス槽でリンス処理し、工程()においてMD及びTDに3%延伸した以外は実施例1と同様にしてポリエチレン微多孔膜を作製した。

【0095】実施例3。
60℃に温調された3-メトキシ-3-メチルブチルエステル（表面張力28.8mN/m（20℃）、沸点188℃）の洗浄槽で洗浄処理し、工程()においてテンターに膜を保持した以外は実施例1と同様にしてポリエチレン微多孔膜を作製した。

【0096】実施例4。
50℃に温調されたノルマルデカン（表面張力23.4mN/m（25℃）、沸点174℃）/HFE-7100=90/10（wt/wt）の洗浄槽で洗浄処理し、乾燥後の膜に対し、(1) テンターに膜を保持し、TDにのみ10%延伸しながら126℃で3秒間工程()を行い、(2) ロールに膜を挟み、126℃で3秒間工程()を行い、(3) 膜をベルトコンベアーに載せ、MD及びTDに3%収縮させながら100℃で3秒間工程()を行った以外は実施例1と同様にポリエチレン微多孔膜を作製した。

【0097】実施例5。
乾燥後の膜に対し、(1) テンターに膜を保持し、TDにのみ5%延伸しながら95℃で3秒間工程()を行い、(2)

テンターに膜を保持し、TDにのみ5%延伸しながら126℃で3秒間工程()を行い、(3) テンターに膜を保持し、MDに5%・TDに3%収縮させながら95℃で3秒間工程()を行った以外は実施例1と同様にポリエチレン微多孔膜を作製した。

【0098】実施例6。

乾燥後の膜に対し、(1) ロールに膜を挟み、MDにのみ5%延伸しながら95℃で3秒間工程()を行い、(2) テンターに膜を保持し、TDにのみ5%延伸しながら123℃で3秒間工程()を行い、(3) 膜をベルトコンベアーに載せ、MD及びTDに5%収縮させながら90℃で3秒間工程()を行った以外は実施例1と同様にポリエチレン微多孔膜を作製した。

【0099】実施例7。

乾燥後の膜に対し、(1) テンターに膜を保持し、TDにのみ5%延伸しながら95℃で3秒間工程()を行い、(2) テンターに膜を保持し、TDにのみ5%延伸しながら126℃で3秒間工程()を行い、(3) 膜をベルトコンベアーに載せ、MDに5%・TDに3%収縮させながら90℃で3秒間工程()を行った以外は実施例1と同様にポリエチレン微多孔膜を作製した。

【0100】実施例8。

乾燥後の膜に対し、(1) テンターに膜を保持し、TDにのみ20%延伸しながら123℃で3秒間工程()を行い、(2) ロールに膜を挟み、MD及びTDに5%収縮させながら90℃で3秒間工程()を行い、(3) 膜をベルトコンベアーに載せ、90℃で3秒間工程()を行った以外は実施例1と同様にポリエチレン微多孔膜を作製した。

【0101】実施例9。

洗浄処理を60℃に温調された3-メトキシ-3-メチルブチルエステル（表面張力28.8mN/m（20℃）、沸点188℃）の洗浄槽で行い、乾燥後の膜に対し、(1) 圧延によりMD及びTDに10%延伸しながら126℃で3秒間工程()を行い、(2) テンターに膜を保持し、MD及びTDに3%収縮させながら100℃で3秒間工程()を行い、(3) テンターに膜を保持し、MD及びTDに5%収縮させながら90℃で3秒間工程()を行った以外は実施例1と同様にポリエチレン微多孔膜を作製した。

【0102】実施例10。

洗浄処理を60℃に温調された3-メトキシ-3-メチルブチルエステル（表面張力28.8mN/m（20℃）、沸点188℃）の洗浄槽で行い、乾燥後の膜に対し、(1) テンターに膜を保持し、MD及びTDに10%延伸しながら123℃で3秒間工程()を行い、(2) テンターに膜を保持し、MD及びTDに3%収縮させながら95℃で3秒間工程()を行い、(3) 膜をベルトコンベアーに載せ、MD及びTDに5%収縮させながら90℃で3秒間工程()を行った以外は実施例1と同様にポリエチレン微多孔膜を作製した。

【0103】実施例11。

洗浄処理を60℃に温調された3-メトキシ-3-メチルブチ

ルエステル(表面張力28.8mN/m(20℃)、沸点188℃)の洗浄槽で行い、乾燥後の膜に対し、(1)テンターに膜を保持し、TDにのみ20%延伸しながら126℃で3秒間工程()を行い、(2)テンターに膜を保持し、126℃で3秒間工程()を行い、(3)膜をベルトコンベアーに載せ、MD及びTDに4.5%収縮させながら100℃で3秒間工程()を行った以外は実施例1と同様にポリエチレン微多孔膜を作製した。

【0104】実施例12

洗浄処理を50℃に温調されたノルマルデカン(表面張力23.4mN/m(25℃)、沸点174℃)/HFE-7100=90/10(wt/wt)の洗浄槽で行い、乾燥後の膜に対し、(1)テンターに膜を保持し、TDにのみ20%延伸しながら126℃で3秒間工程()を行い、(2)ロールに膜を挟み、126℃で3秒間工程()を行い、(3)テンターに膜を保持し、MD及びTDに4.5%収縮させながら100℃で3秒間工程()を行った以外は実施例1と同様にポリエチレン微多孔膜を作製した。

【0105】実施例13

洗浄処理を50℃に温調されたノルマルデカン(表面張力23.4mN/m(25℃)、沸点174℃)/HFE-7100=90/10(wt/wt)の洗浄槽で行い、乾燥後の膜に対し、(1)テンターに膜を保持し、MD及びTDに4.5%延伸しながら126℃で3秒間工程()を行い、(2)テンターに膜を保持し、126℃で3秒間工程()を行い、(3)膜をベルトコンベアーに載せ、MD及びTDに4.5%収縮させながら100℃で3秒間工程()を行った以外は実施例1と同様にポリエチレン微多孔膜を作製した。

【0106】実施例14

洗浄処理を50℃に温調されたノルマルデカン(表面張力23.4mN/m(25℃)、沸点174℃)/HFE-7100=90/10(wt/wt)の洗浄槽で行い、乾燥後の膜に対し、(1)ロールに膜を挟み、MDにのみ50%延伸しながら126℃で3秒間工程()を行い、(2)テンターに膜を保持し、126℃で3秒間工程()を行い、(3)膜をベルトコンベアーに載せ、M

D及びTDに5%収縮させながら105℃で3秒間工程()を行った以外は実施例1と同様にポリエチレン微多孔膜を作製した。

【0107】比較例1

リンス処理を25℃に温調された塩化メチレン(表面張力27.3mN/m(25℃)、沸点40.0℃)で行い、乾燥後の膜に対し、テンターに膜を保持しながら行う124℃・3秒間の工程()を3回繰り返した以外は実施例1と同様にポリエチレン微多孔膜を作製した。

【0108】比較例2

洗浄処理を25℃に温調されたノルマルペンタン(表面張力15.5mN/m(25℃)、沸点36.1℃)で行い、リンス処理を25℃に温調された塩化メチレン(表面張力27.3mN/m(25℃)、沸点40.0℃)で行い、乾燥後の膜に対し、膜をベルトコンベアーに載せながら行う124℃・3秒間の工程()を3回繰り返した以外は実施例1と同様にポリエチレン微多孔膜を作製した。

【0109】実施例1～14、比較例1及び2で得られた熱可塑性樹脂微多孔膜の物性を以下の方法で測定した。

- ・膜厚：接触厚み計により測定した。
- ・透気度：JIS P8117に準拠して測定した(膜厚30μm換算)。
- ・空孔率：重量法により測定した。
- ・突刺強度：25μm厚の微多孔膜を直径1mm(0.5mm R)の針を用いて速度2mm/秒で突刺したときの最大荷重を測定した。
- ・引張破断強度：幅10mm短冊状試験片の引張破断強度をASTM D882に準拠して測定。
- ・引張破断伸度：幅10mm短冊状試験片の引張破断伸度をASTM D882に準拠して測定。
- ・熱収縮率：微多孔膜を105℃で8時間暴露したときのMD及びTDの収縮率をそれぞれ測定した。

【0110】

【表1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3
洗浄処理				
洗浄溶媒		MC ⁽⁴⁾	MC	MMB ⁽⁷⁾
表面張力	(mN/m) (25℃)	27.3	27.3	28.8mN/m (20℃)
温度	(℃)	25	25	60
リンス処理				
洗浄溶媒		HFE ⁽⁵⁾	nC5 ⁽⁸⁾	HFE
化学式		C ₆ F ₉ OCH ₃	C ₅ H ₁₂	C ₆ F ₉ OCH ₃
表面張力	(mN/m) (25℃)	13.6	15.5	13.6
温度	(℃)	25	25	25
乾燥処理 ⁽¹⁾		70℃熱風乾燥	70℃熱風乾燥	70℃熱風乾燥
熱処理				
第1段 ⁽²⁾	方式/工程 ⁽³⁾	テンター/工程 (イ)	テンター/工程 (イ)	テンター/工程 (イ)
	温度 (℃)	126	126	126
	MD (%)	0	3	0
	TD (%)	10	3	10
第2段 ⁽²⁾	方式/工程 ⁽³⁾	テンター/工程 (ハ)	テンター/工程 (ハ)	テンター/工程 (ハ)
	温度 (℃)	126	126	126
	MD (%)	0	0	0
	TD (%)	0	0	0
第3段 ⁽²⁾	方式/工程 ⁽³⁾	フリー/工程 (ロ)	フリー/工程 (ロ)	テンター/工程 (ロ)
	温度 (℃)	90	90	90
	MD (%)	-3	-3	-3
	TD (%)	-3	-3	-3
微多孔膜の物性				
膜厚	(μm)	27	27	27
透気度 (30μm換算)	(sec/100cc)	649	652	681
空孔率	(%)	37	37	36
突刺強度	(mN/25μm)	5515	5520	5677
引張破断強度	MD (MPa)	130	137	138
	TD (MPa)	109	109	113
引張破断伸度	MD (%)	180	169	174
	TD (%)	291	270	301
熱収縮率	MD (%)	1.6	2.3	1.6
	TD (%)	1.8	2.0	1.8

注：(1) 60℃に加熱したロール上で、膜に熱風 (70℃) を当てた。

(2) 3秒間処理

(3) 工程 (イ)：MD及びTDの両方向を固定し、MD及び/又はTDに延伸しながら熱処理した。

、工程 (ロ)：MD及び/又はTDに縮幅しながら熱処理した。

、工程 (ハ)：MD及びTDの両方向共に寸法変化が無いように熱処理した。

(4) 塩化メチレン

(5) メチルパーフルオロブチルエーテル

(6) ノルマルペンタン

(7) 3-メトキシ-3-メチルブチルエステル

(8) ノルマルデカン

		実施例 4	実施例 5
洗浄処理			
洗浄溶媒		nC10 ⁽⁸⁾ /HFE (90/10)	MC
表面張力	(mN/m) (25℃)	23.4/13.6	27.3
温度	(℃)	50	25
リンス処理			
洗浄溶媒		HFE	HFE
化学式		C ₄ F ₉ OCH ₃	C ₄ F ₉ OCH ₃
表面張力	(mN/m) (25℃)	13.6	13.6
温度	(℃)	25	25
乾燥処理 ⁽¹⁾		70℃熱風乾燥	70℃熱風乾燥
熱処理			
第1段 ⁽²⁾	方式/工程 ⁽³⁾	テンター/工程(イ)	テンター/工程(イ)
	温度 (℃)	126	95
	MD (%)	0	0
	TD (%)	10	6
第2段 ⁽²⁾	方式/工程 ⁽³⁾	テンター/工程(ロ)	テンター/工程(イ)
	温度 (℃)	126	126
	MD (%)	0	0
	TD (%)	0	6
第3段 ⁽²⁾	方式/工程 ⁽³⁾	テンター/工程(ハ)	テンター/工程(ロ)
	温度 (℃)	100	95
	MD (%)	-3	-6
	TD (%)	-3	-3
微多孔膜の物性			
膜厚	(μm)	27	27
透気度 (30 μm換算)	(sec/100cc)	669	697
空隙率	(%)	37	36
突刺強度	(mN/25 μm)	6544	6870
引張破断強度	MD (MPa)	130	135
	TD (MPa)	116	117
引張破断伸度	MD (%)	188	191
	TD (%)	289	308
熱収縮率	MD (%)	1.6	1.9
	TD (%)	1.6	1.4

注：(1)～(8)同上。

		実施例 6	実施例 7	実施例 8
洗浄処理				
洗浄溶媒		MC	MC	MC
表面張力	(mN/m) (25℃)	27.3	27.3	27.3
温度	(℃)	25	25	25
リンス処理				
洗浄溶媒		HFE	HFE	HFE
化学式		C ₄ F ₉ OCH ₃	C ₄ F ₉ OCH ₃	C ₄ F ₉ OCH ₃
表面張力	(mN/m) (25℃)	13.6	13.6	13.6
温度	(℃)	25	25	25
乾燥処理 ⁽¹⁾		70℃熱風乾燥	70℃熱風乾燥	70℃熱風乾燥
熱処理				
第1段 ⁽²⁾	方式/工程 ⁽³⁾	ローラー/工程(イ)	テンター/工程(イ)	テンター/工程(イ)
	温度(℃)	95	95	123
	MD (%)	5	0	0
	TD (%)	0	5	20
第2段 ⁽²⁾	方式/工程 ⁽³⁾	テンター/工程(イ)	テンター/工程(イ)	ローラー/工程(ロ)
	温度(℃)	123	126	20
	MD (%)	0	0	-5
	TD (%)	5	5	-5
第3段 ⁽²⁾	方式/工程 ⁽³⁾	ローラー/工程(ロ)	ローラー/工程(ロ)	ローラー/工程(ハ)
	温度(℃)	90	90	90
	MD (%)	-5	-5	0
	TD (%)	-5	-3	0
微多孔膜の物性				
膜厚	(μm)	27	27	27
透気度 (30 μm換算)	(sec/100cc)	685	678	711
空孔率	(%)	37	37	36
突刺強度	(mN/25 μm)	5523	5600	5513
引張破断強度	MD (MPa)	122	139	141
	TD (MPa)	140	122	112
引張破断伸度	MD (%)	300	180	201
	TD (%)	189	306	311
熱収縮率	MD (%)	1.7	1.7	1.9
	TD (%)	1.8	1.7	1.8

注：(1)～(8)同上。

		実施例 9	実施例10
洗浄処理			
洗浄溶媒		MMB	MMB
表面張力	(mN/m) (25℃)	28.8mN/m (20℃)	28.8mN/m (20℃)
温度	(℃)	60	60
リンス処理			
洗浄溶媒		HFE	HFE
化学式		C ₄ F ₉ OCH ₃	C ₄ F ₉ OCH ₃
表面張力	(mN/m) (25℃)	13.6	13.6
温度	(℃)	25	25
乾燥処理 ⁽¹⁾		70℃熱風乾燥	70℃熱風乾燥
熱処理			
第1段 ⁽²⁾	方式/工程 ^(a)	圧延/工程 (i)	テンター/工程 (i)
	温度 (℃)	126	123
	MD (%)	10	10
	TD (%)	10	10
第2段 ⁽²⁾	方式/工程 ^(a)	テンター/工程 (v)	テンター/工程 (v)
	温度 (℃)	100	95
	MD (%)	-5	-3
	TD (%)	-3	-3
第3段 ⁽²⁾	方式/工程 ^(a)	テンター/工程 (v)	テンター/工程 (v)
	温度 (℃)	90	90
	MD (%)	-5	-6
	TD (%)	-5	-5
微多孔膜の物性			
膜厚	(μm)	27	27
透気度 (30 μm換算)	(sec/100cc)	679	663
空孔率	(%)	36	37
突刺強度	(mN/25 μm)	5713	5548
引張破断強度	MD (MPa)	130	129
	TD (MPa)	123	115
引張破断伸び	MD (%)	185	206
	TD (%)	290	304
熱収縮率	MD (%)	1.5	1.3
	TD (%)	1.5	1.0

注：(1)～(8)同上。

		実施例11	実施例12
洗浄処理			
洗浄溶媒		MMB	nC10/HFE (90/10)
表面張力	(mN/m) (25℃)	28.8mN/m (20℃)	23.4/13.6
温度	(℃)	60	50
リンス処理			
洗浄溶媒		HFE	HFE
化学式		C ₄ F ₉ OCH ₃	C ₄ F ₉ OCH ₃
表面張力	(mN/m) (25℃)	13.6	13.6
温度	(℃)	25	25
乾燥処理 ⁽¹⁾		70℃熱風乾燥	70℃熱風乾燥
熱処理			
第1段 ⁽²⁾	方式/工程 ⁽³⁾	テンター/工程(イ)	テンター/工程(イ)
	温度 (℃)	126	126
	MD (%)	0	0
	TD (%)	20	20
第2段 ⁽²⁾	方式/工程 ⁽³⁾	テンター/工程(ハ)	ローラー/工程(ハ)
	温度 (℃)	125	125
	MD (%)	0	0
	TD (%)	0	0
第3段 ⁽²⁾	方式/工程 ⁽³⁾	ブリーチ/工程(ニ)	テンター/工程(ロ)
	温度 (℃)	100	100
	MD (%)	-4.5	-4.5
	TD (%)	-4.5	-4.5
微多孔膜の物性			
膜厚	(μm)	27	27
透気度 (30 μm換算)	(sec/100cc)	660	637
空孔率	(%)	38	39
突刺強度	(mN/25 μm)	5811	5602
引張破断強度	MD (MPa)	141	132
	TD (MPa)	106	97
引張破断伸度	MD (%)	179	193
	TD (%)	270	274
熱収縮率	MD (%)	1.3	1.5
	TD (%)	1.4	1.5

注：(1)～(8)同上。

		実施例13	実施例14
洗浄処理			
洗浄溶媒		nC10/HFE (90/10)	nC10/HFE (90/10)
表面張力	(mN/m) (25℃)	23.4/13.6	23.4/13.6
温度	(℃)	50	50
リンス処理			
洗浄溶媒		HFE	HFE
化学式		C ₄ F ₉ OCH ₃	C ₄ F ₉ OCH ₃
表面張力	(mN/m) (25℃)	13.6	13.3
温度	(℃)	25	25
乾燥処理 ⁽¹⁾		70℃熱風乾燥	70℃熱風乾燥
熱処理			
第1段 ⁽²⁾	方式/工程 ⁽³⁾	テンター/工程 ⁽⁴⁾	ローラー/工程 ⁽⁴⁾
	温度 (℃)	125	125
	MD (%)	4.5	50
	TD (%)	4.5	0
第2段 ⁽²⁾	方式/工程 ⁽⁸⁾	テンター/工程 ⁽⁶⁾	テンター/工程 ⁽⁶⁾
	温度 (℃)	125	125
	MD (%)	0	0
	TD (%)	0	0
第3段 ⁽²⁾	方式/工程 ⁽³⁾	ローラー/工程 ⁽⁶⁾	ローラー/工程 ⁽⁶⁾
	温度 (℃)	100	105
	MD (%)	-4.5	-5
	TD (%)	-4.5	-5
微多孔膜の物性			
膜厚	(μm)	27	27
透気度 (30 μm換算)	(sec/100cc)	681	506
空孔率	(%)	37	41
突刺強度	(mN/25 μm)	5874	5722
引張破断強度	MD (MPa)	140	111
	TD (MPa)	119	132
引張破断伸度	MD (%)	170	250
	TD (%)	244	199
熱収縮率	MD (%)	2.0	1.4
	TD (%)	1.8	1.4

注：(1)～(8)同上。

		比較例 1	比較例 2
洗浄処理			
洗浄溶媒		MC	nC5
表面張力	(mN/m) (25℃)	27.3	15.6
温度	(℃)	25	25
リンス処理			
洗浄溶媒		MC	MC
化学式		CH ₂ Cl ₂	CH ₂ Cl ₂
表面張力	(mN/m) (25℃)	27.3	27.3
温度	(℃)	25	25
乾燥処理 ⁽¹⁾		70℃熱風乾燥	70℃熱風乾燥
熱処理			
第1段 ⁽²⁾	方式/工程 ⁽³⁾	テンター/工程(A)	ワリ-/工程(A)
	温度(℃)	124	124
	MD (%)	0	0
	TD (%)	0	0
第2段 ⁽²⁾	方式/工程 ⁽³⁾	テンター/工程(A)	ワリ-/工程(A)
	温度(℃)	124	124
	MD (%)	0	0
	TD (%)	0	0
第3段 ⁽²⁾	方式/工程 ⁽³⁾	テンター/工程(A)	ワリ-/工程(A)
	温度(℃)	124	124
	MD (%)	0	0
	TD (%)	0	0
微多孔膜の物性			
膜厚	(μm)	27	27
透気度 (30 μm換算)	(sec/100cc)	641	2925
空孔率	(%)	38	30
突刺強度	(mN/25 μm)	5900	6310
引張破断強度	MD (MPa)	167	160
	TD (MPa)	151	138
引張破断伸度	MD (%)	180	198
	TD (%)	270	304
熱収縮率	MD (%)	6.3	0.8
	TD (%)	5.1	0.7

注：(1)～(8)同上。

【0111】表1に示すように、本発明の方法により製造した実施例1～14のポリエチレン微多孔膜は空孔率、透気度及び機械的強度のバランスに優れ、かつ熱収縮率にも優れていることが分かる。一方比較例1及び2の微多孔膜は、25℃において表面張力が24mN/mを超える洗浄溶媒を用いてリンス処理及び乾燥されており、しかも熱処理工程において工程()しか施されていないため、実施例1～14と比較して、比較例1では熱収縮率が大きく劣っており、比較例2では透気度が大きく劣っている。

【0112】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の熱可塑性樹脂微多孔膜の製造方法は、溶剤を除去する工程におい

て25℃における表面張力が24mN/m以下である洗浄溶媒(A)で処理するとともに、熱処理工程において、MD及びTDの両方を固定し、MD及び/又はTDに延伸しながら熱処理をする工程()を、MD及び/又はTDに収縮させながら熱処理をする工程()よりも先に行うので、空孔率、透気度及び機械的強度のバランスに優れ、かつ熱収縮率にも優れた熱可塑性樹脂微多孔膜を製造することができ、特に洗浄溶媒(A)としてフッ素系化合物を用いた場合は、オゾン破壊性がないため環境問題上有用である。得られた熱可塑性樹脂微多孔膜は電池用セパレーター、フィルター等に有用である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷
C08L 101:00

識別記号

FI
C08L 101:00

(参考)

(72)発明者 河野 公一
埼玉県朝霞市三原3-29-10-404

Fターム(参考) 4D006 GA03 GA06 GA07 GA50 MA03
MA23 MA31 MB09 MB15 MB16
MC22X MC23 MC24 MC35
MC37 MC54 MC61 NA23 NA25
NA36 NA42 NA54 NA58 NA62
NA64 NA68 NA73 PA10 PC01
PC80
4F074 AA17 AA24 AA26 AA65 AA71
AA87 CA03 CA04 CA07 CC02Y
CC03Y CC04 CC04Z CC05X
CC07Y CC22X CC27Z CC28Z
CC29Y CC42Y CC45Y CC61Y
DA08 DA10 DA22 DA23 DA43
DA49
5H021 BB01 BB02 BB05 BB13 EE02
EE04 EE07 EE08 HH00 HH06